

Kemijska termodinamika

1. Entalpija reakcije $\text{NH}_3(\text{aq}) + \text{HCl}(\text{aq}) \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}(\text{aq})$ određena je u reakcijskom kalorimetru. U kalorimetrijskoj posudi nalazilo se 20 cm^3 otopine NH_3 koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. Kada je dodano 5 cm^3 otopine HCl koncentracije $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ temperatura u kalorimetru povisila se za $1 \text{ }^\circ\text{C}$. Prilikom baždarenja kalorimetra električnom grijalicom ($U = 2 \text{ V}$, $I = 1,2 \text{ A}$, $t = 1,5 \text{ min}$) temperatura se u kalorimetru povisila se za $8,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Izračunajte reakcijsku entalpiju.

$$(\Delta_r H = -52,68 \text{ kJ mol}^{-1})$$

2. Izračunajte standardnu reakcijsku unutrašnju energiju stvaranja kristalne benzojeve kiseline pri $25 \text{ }^\circ\text{C}$, te standardnu entalpiju stvaranja benzojeve kiseline pri $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Pri računu koristite podatke iz sljedećih tablica:

Tablica 1. Entalpije stvaranja i sagorijevanja nekih spojeva pri 298 K

	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta_c H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CO}_2(\text{g})$	-393,513	
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-289,84	
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$		-3228,876

Tablica 2. Standardni izobarni molarni toplinski kapaciteti nekih spojeva

	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}(\text{s})$	$\text{C}(\text{s})$	$\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$
$C_{p,m}^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$	146,858	8,368	20,502	20,92

Pretpostavite da u zadanom temperatunom području toplinski kapaciteti nisu ovisni o temperaturi.

$$(\Delta_f U^\ominus = \Delta_f H^\ominus - RT \sum_i \nu_i = -385,325 \text{ kJ mol}^{-1}, \Delta_f H^\ominus (363,15 \text{ K}) = -394,86 \text{ kJ mol}^{-1})$$

3. 1 mol idealnog plina komprimiran je pri stalnoj temperaturi od 298 K s tlaka od $101 325 \text{ Pa}$ na tlak od $506 625 \text{ Pa}$. Za taj proces, koji se odvijao reverzibilno, izračunajte: q , w , ΔU , ΔH i ΔS .

$$(q = -w = -3987,5 \text{ J}, \Delta U = 0, \Delta H = 0, \Delta S_{\text{sustav}} = -\Delta S_{\text{okolina}} = -13,37 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1})$$

4. Izračunajte promjenu entropije sustava za proces u kojem argon pri temperaturi od 25 °C i tlaku $p = 101325 \text{ Pa}$ ekspanira reverzibilno s volumena $V_1 = 0,5 \text{ dm}^3$ na $V_2 = 1 \text{ dm}^3$ i istovremeno se zagrije na 100 °C. Izohorni molarni toplinski kapacitet argona iznosi $C_{V,m}(\text{Ar}) = 12,48 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$$(\Delta S_{\text{sustav}} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = 0,118 \text{ J K}^{-1} + 0,074 \text{ J K}^{-1} = 0,192 \text{ J K}^{-1})$$

5. Izračunajte promjenu entropije sustava, okoline, te ukupnu promjenu entropije za slučajevne kada 0,5 mol N_2 , pri 298 K i 1 bar, ekspanira na dvostruki volumen: (a) reverzibilno i izotermno; (b) adijabatski nasuprot konstantnom vanjskom tlaku $p = 0$.

$$(\Delta S_{\text{sustav}} = nR \ln \left(\frac{V_2}{V_1} \right) = 2,88 \text{ J K}^{-1})$$

6. Kolika je promjena entropije ako se 30 g etanola, pri konstantnom tlaku, zagrije sa 62 °C na 82 °C. $C_{p,m}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)) = 112,46 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $C_{p,m}^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)) = 78,28 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$; $\vartheta_b(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 78,4 \text{ °C}$; $\Delta_f H^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(l)) = -277,38 \text{ kJ mol}^{-1}$; $\Delta_f H^{\ominus}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(g)) = -235,3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

7. Izračunajte promjenu entropije za proces u kojem se u 1 kg vode u izoliranoj posudi pri 90 °C doda 100 g leda temperature 0 °C. Prepostavite da je toplinski kapacitet vode neovisan o temperaturi i iznosi $c_p^{\ominus} = 4,18 \text{ J K}^{-1} \text{ g}^{-1}$. Entalpija taljenja leda iznosi $\Delta_{\text{fus}} H^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) = 6,008 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$(\Delta S = \Delta S_{\text{led}} + \Delta S_{\text{voda}} = 41,5 \text{ J K}^{-1})$$

8. Jedan mol pothlađene vode pri stalnom tlaku od 1 bar i -10 °C zaledi se ireverzibilno (spontano). Odredite promjenu entropije sustava, promjenu entropije okoline i ukupnu promjenu entropije. Potrebni podatci: $\Delta_{\text{fus}} H^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}) = 6,008 \text{ kJ mol}^{-1}$, $C_{p,m}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, l) = 76,10 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $C_{p,m}^{\ominus}(\text{H}_2\text{O}, s) = 37,15 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, $T_{\text{fus}} = 273,15 \text{ K}$, $T_{\text{okoline}} = 263,15 \text{ K}$.

9. Odredite reakcijsku entropiju stvaranja amonijaka pri 1000 K. Standardna reakcijska entropija stvaranja amonijaka pri 298 K iznosi $192,774 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$. Ovisnost toplinskog kapaciteta o temperaturi dana je jednačom:

$$\Delta_r C_p^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1} = -31,229 + 31,638 \cdot 10^{-3} \left(\frac{T}{\text{K}} \right) - 60,695 \cdot 10^{-7} \left(\frac{T}{\text{K}} \right)^2$$

10. Izračunajte promjenu Gibbsove energije pri 298 K kada se 1 mol vodika:
 a) komprimira izotermno s tlaka od 1 atm na tlak od 100 atm, b) pusti da ekspanira s volumena $V_1 = 0,5 \text{ dm}^3$ na $V_2 = 1 \text{ dm}^3$. Pretpostavite da se vodik ponaša kao idealan plin. ($\Delta G = 11,410 \text{ kJ}$)

11. Kolika je promjena molarne Gibbsove energije kada se tlak koji djeluje na komad aluminijske ploče ($\rho = 2,702 \text{ g cm}^{-3}$) smanji s $p = 1 \text{ atm}$ na $p = 1 \text{ bar}$?

12. Kolika je promjena molarne Gibbsove energije u slučaju kada se tlak poveća izotermno sa 1 bar na 2 bar pri 298 K: (a) za tekuću vodu (pretpostavite da se voda ponaša kao nestlačivi fluid); (b) za vodenu paru (pretpostavite da se vodena para ponaša kao idealni plin).

13. Ovisnost volumena natrijeve lužine o molalnosti otopljenog NaOH ($0 \leq b(\text{NaOH(aq)}) / b^\ominus \leq 2$) dana je izrazom:

$$V / \text{cm}^3 = 1001,56 - 4,35 b / \text{mol kg}^{-1} + 1,74 (b / \text{mol kg}^{-1})^2.$$

Odredite ovisnost parcijalnog molarnog volumena vode o molalnosti otopljenog NaOH i parcijalni molarni volumen NaOH pri $b(\text{NaOH}) = 1 \text{ mol kg}^{-1}$.

14. Izračunajte standardnu Gibbsovu energiju stvaranja vode u plinovitom i tekućem stanju pri temperaturi od 298 K. Pri tome koristite sljedeće podatke:

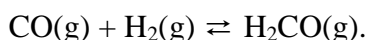
Tablica 3. Standardne entalpije stvaranja i standardne entropije nekih kemijskih vrsta pri 298 K

	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	$S_m^\ominus / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
H ₂ O(g)	-241,818	188,825
H ₂ O(l)	-285,83	69,91
H ₂ (g)	0	130,684
O ₂ (g)	0	208,138

($\Delta_f G^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{g}) = -228,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, $\Delta_f G^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -236,71 \text{ kJ mol}^{-1}$)

15. Za reakciju $\text{Zn(s)} + \text{H}_2\text{O(g)} \rightleftharpoons \text{ZnO(s)} + \text{H}_2\text{(g)}$ standardna reakcijska entalpija pri 1280 K iznosi 224 kJ mol^{-1} , a standardna reakcijska Gibbsova energija pri istoj temperaturi je 33 kJ mol^{-1} . Uz pretpostavku da su standardna reakcijska entalpija i entropija neovisne o temperaturi, odredite temperaturu pri kojoj reakcija postaje spontana.

16. Izračunajte standardnu konstantu ravnoteže pri 298 K za reakciju:



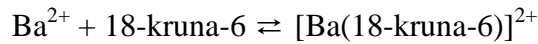
Standardna Gibbs-ova energija za reakciju dobivanja tekućeg formaldehida iz istih reaktanata pri istoj temperaturi iznosi $28,5 \text{ kJ mol}^{-1}$, a tlak para formaldehida pri 298 K iznosi 1500 Torr.

17. Neka slaba kiselina HA otopljena je u vodi ($c(\text{HA}) = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) te su izmjerene vrijednosti apsorbancije pri $\text{pH} = 4$ koje iznose $A(\lambda_1) = 1,52$, $A(\lambda_2) = 0,80$. Također su mjerene apsorbancije pri jako niskim vrijednostima pH (kada je zastupljen samo oblik HA) te je dobiveno $A(\lambda_1) = 1,12$, $A(\lambda_2) = 1,24$. Pri visokim vrijednostima pH, kada su sve molekule kiseline deprotonirane te je zastupljen samo oblik A^- , dobivene su vrijednosti apsorbancija $A(\lambda_1) = 1,80$, $A(\lambda_2) = 0,48$. Odredite koncentracijsku konstantu ravnoteže reakcije disocijacije kiseline HA u vodi. (Samo su HA i A^- spektralno aktivne

vrste, a koncentracijska konstanta ravnoteže dana je jednačbom $K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$).

($K_c = 1,4 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$)

18. U reakcijskom kalorimetru nalazi se 8 mL vodene otopine 18-kruna-6 etera koncentracije $1,25 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. Nakon dodatka 2 mL vodene otopine barijevog klorida koncentracije $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$ izmjerena je toplina od $-1,15 \text{ mJ}$. Ako standardna reakcijska entalpija za reakciju kompleksiranja



iznosi $\Delta_r H^\ominus = -31,42 \text{ kJ mol}^{-1}$, odredite vrijednost koncentracijske konstante ravnoteže za tu reakciju.

19. Zatvorena čelična posuda sadrži plinove NH_3 , N_2 i H_2 . Ravnotežne koncentracije pojedinih komponenata pri 1000 K su: $c(\text{NH}_3) = 0,14 \text{ mol dm}^{-3}$, $c(\text{N}_2) = 1,36 \text{ mol dm}^{-3}$ i $c(\text{H}_2) = 1,84 \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunajte koncentracijsku, plinsku i standardnu konstantu ravnoteže za reakciju nastajanja amonijaka pri toj temperaturi. Pretpostavite idealno ponašanje plinova.

20. Izračunajte ravnotežni doseg i parcijalni tlak PCl_5 pri ukupnom tlaku od 1 bar i temperaturi od 400 K za reakciju: $\text{PCl}_3(\text{g}) + \text{Cl}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{PCl}_5(\text{g})$, ako početna reakcijska smjesa sadrži 1 mol PCl_3 i 2 mol-a Cl_2 . Za tu je reakciju pri 400 K standardna reakcijska Gibbsova energija -3533 J mol^{-1} .

$$(\Delta \xi = 0,626 \text{ mol}, p(\text{PCl}_5) = 0,264 \text{ bar})$$

21. Uzorak od 0,1 mol NO_2 , u zatvorenoj posudi volumena 10 L, se zagrije na temperaturu od 750 K. Pritom dolazi do raspada: $2\text{NO}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g})$. Ukupni tlak ravnotežne smjese je 0,827 bar. Odredite vrijednost plinske konstante ravnoteže i standardne konstante ravnoteže pri toj temperaturi.

22. Standardna konstanta ravnoteže za reakciju $\text{N}_2(\text{g}) + 3\text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons 2\text{NH}_3(\text{g})$ iznosi $6 \cdot 10^5$ pri 298 K, a entalpija stvaranja amonijaka pri toj temperaturi je $\Delta_f H^\ominus(\text{NH}_3, \text{g}, 298 \text{ K}) = -46,1 \text{ kJ mol}^{-1}$. Kolika je vrijednost standardne konstante ravnoteže za sintezu amonijaka pri temperaturi od 500 K? a) Pretpostavite da reakcijska entalpija nije ovisna o temperaturi. b) Izračunajte reakcijsku entalpiju i entropiju koristeći podatke iz 9. zadatka.

23. Za reakciju $\text{BeSO}_4(\text{s}) \rightleftharpoons \text{BeO}(\text{s}) + \text{SO}_3(\text{g})$ standardna konstanta ravnoteže iznosi $3,92 \cdot 10^{-16}$ pri 400 K, te $1,69 \cdot 10^{-8}$ pri 600 K. Pretpostavite da vrijednost $\Delta_r H^\ominus$ ne ovisi o temperaturi u danom temperaturnom području i izračunajte njenu vrijednost.

24. Pomoću sljedećih podataka izračunajte standardnu entalpiju i entropiju otapanja kisika u vodi:

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	25	30	35	40	45
$10^4 s(\text{O}_2) / \text{mol dm}^{-3}$	2,594	2,375	2,188	2,031	1,875

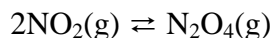
$p = 1 \text{ bar}$, $\phi(\text{O}_2) = 0,209$.

25. Temperaturna ovisnost standardne konstante ravnoteže za reakciju:



dana je izrazom: $\ln K^\ominus = -1,04 - \frac{1088}{(T/\text{K})} + \frac{1,51 \cdot 10^5}{(T/\text{K})^2}$ koji vrijedi u temperaturnom području od 300 K do 600 K. Odredite standardnu reakcijsku entalpiju i entropiju pri 400 K.

26. Pri sobnoj temperaturi NO_2 je u ravnoteži s N_2O_4 .



Određeni su ravnotežni parcijalni tlakovi sudionika reakcije pri dvije temperature:

Tablica 4. Ravnotežni parcijalni $\text{NO}_2(\text{g})$ i $\text{N}_2\text{O}_4(\text{g})$ pri 298 K i 305 K

T / K	$p(\text{NO}_2)/\text{mmHg}$	$p(\text{N}_2\text{O}_4)/\text{mmHg}$
298	46	23
305	68	30

Izračunajte K^\ominus , $\Delta_r G^\ominus$, $\Delta_r S^\ominus$ i $\Delta_r H^\ominus$ reakcije dimerizacije pri 300 K uz pretpostavku da su $\Delta_r S^\ominus$ i $\Delta_r H^\ominus$ u danom temperaturnom području konstantni.

27. Ravnotežni tlakovi kisika pri različitim temperaturama za reakciju $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$ dani su u sljedećoj tablici:

Tablica 5. Ovisnost ravnotežnih tlakova kisika o temperaturi za reakciju raspada $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$

$\vartheta / ^\circ\text{C}$	150	173	183,1	191,2	200
p / mmHg	182	422	605	790	1050

Odredite vrijednost reakcijske entalpije u tom temperaturnom području.

$$(\Delta_r H^\ominus = 29,19 \text{ kJ mol}^{-1})$$

28. Do kojeg će tlaka CO_2 reakcija $\text{CaCO}_3(\text{s}) \rightleftharpoons \text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})$ biti spontana pri 1200 K? Ovisnosti molarnih toplinskih kapaciteta sudionika reakcije o temperaturi mogu se prikazati empirijskom jednadžbom $C_{p,m} = c_1 + c_2T + c_3T^2$.

	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\frac{\Delta_f H^\ominus(298 \text{ K})}{\text{kJ mol}^{-1}}$	-1203,92	-635,09	-393,509
$\frac{S_m^\ominus(298 \text{ K})}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	92,9	213,74	39,75
$\frac{c_1}{\text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}}$	60,38	36,58	26,47
$\frac{c_2}{\text{J K}^{-2} \text{ mol}^{-1}}$	0,0991	0,0296	0,0425
$\frac{10^5 \cdot c_3}{\text{J K}^{-3} \text{ mol}^{-1}}$	-3,305	-1,128	-1,440

29. Odredite razliku u temperaturi ledišta vode na površini i na dubini od 10 m. Podatci na 0 °C: $\rho(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 0,9998 \text{ g cm}^{-3}$, $V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = 18,02 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $V_m(\text{H}_2\text{O}, \text{s}) = 19,65 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$, $\Delta_{\text{fus}} H^\ominus(\text{H}_2\text{O}) = 6,0095 \text{ kJ mol}^{-1}$.

$$(\Delta T = 0,007 \text{ K})$$

30. Tlak para toluena pri 40,3 °C iznosi 8 kPa, a pri 18,4 °C iznosi 2,67 kPa. Pretpostavite da entalpija isparavanja toluena ne ovisi o temperaturi i odredite njenu vrijednost. Koliki je tlak para toluena pri 25 °C? Koliko je vrelište toluena pri tlaku od 1 atmosfere.

$$(\Delta_{\text{vap}} H^\ominus(\text{toluen}) = 38,07 \text{ kJ mol}^{-1}, p(\text{toluen}, 25^\circ\text{C}) = 3,78 \text{ kPa}, T_v(1 \text{ atm}) = 379,4 \text{ K})$$

31. Pri 20 °C u 200 mL vode se otopi 5 g NaCl. Odredite:

a) Temperaturu sleđivanja vode.

b) Temperaturu vrenja vode.

c) Osmotski tlak (izrazite tlak u Pascalima i visinom stupca vode)

$$\rho(\text{H}_2\text{O}, 20\text{ }^\circ\text{C}) = 1\text{ g cm}^{-3}, K_f = 1,857\text{ K kg mol}^{-1}, K_b = 0,51\text{ K kg mol}^{-1}$$
$$(T_f = 272,35\text{ K}, T_b = 373,37\text{ K}, \Pi = 2131,8\text{ Pa}, h = 0,217\text{ m})$$

32. Ako se urea mase 1g otopi u 200 g otapala A, talište čistog otapala A snizi se za 0,250 K. Ako se 1,5 g neelektrolita Y otopi u 125 g istog otapala, ledište se snizi za 0,200 K. Izračunajte:

a) $M_r(\text{Y})$

b) $\Delta_{\text{fus}}H(\text{A})$

$$T_f(\text{A}) = 12\text{ }^\circ\text{C}, M_r(\text{A}) = 200$$

$$(M_r(\text{Y}) = 180, \Delta_{\text{fus}}H(\text{A}) = 43,94\text{ kJ mol}^{-1})$$

33. U 100 cm³ vode otopljeno je 1,635 g hemoglobina. Izmjereni osmotski tlak otopine pri 20 °C iznosi 613,3 Pa. Kolika je približna relativna molekulska masa hemoglobina?

$$(M_r(\text{Hb}) = 64,97 \cdot 10^{-3})$$

34. Promjene visine stupca otopina polivinil klorida u cikloheksanu ($\rho = 0,980\text{ g cm}^{-3}$) pri 298 K, uslijed osmoze, dani su u sljedećoj tablici:

Tablica 7. Ovisnost osmotskog tlaka (visine stupca uslijed osmoze) otopine polivinil klorida u cikloheksanu o masenoj koncentraciji cikloheksana

$\gamma / \text{g dm}^{-3}$	1,00	2,00	4,00	7,00	9,00
h / cm	0,28	0,71	2,01	5,10	8,00

Izračunajte relativnu molekulsku masu polimera.

$$(M_r(\text{PVC}) = 1,2 \cdot 10^5)$$

35. Izračunajte stupanj disocijacije i koncentracijsku konstantu disocijacije flourovodične kiseline u vodi pri temperaturi ledišta ako sniženje ledišta iznosi 0,201 K za $b(\text{HF}) = 0,1\text{ mol kg}^{-1}$. $K_f(\text{H}_2\text{O}) = 1,857\text{ K kg mol}^{-1}$

$$(\alpha = 0,08, K_c(\text{HF}) = 7,4 \cdot 10^{-4}\text{ mol dm}^{-3})$$